

⑤ Int. Cl.
C 08 g 23/08
C 07 c 43/02

⑥ 日本分類
26(5)H 13
26(5)H 181
26(5)H 012
18 D 14
18 C 45

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

昭49-49198

特 許 公 報

⑨ 公告 昭和49年(1974)12月25日

発明の数 1

(全6頁)

1

⑩ 新しい界面活性剤の製造方法

⑪ 特 願 昭46-45084

⑫ 出 願 昭46(1971)6月21日

公 開 昭48-11400

⑬ 昭48(1978)2月18日

⑭ 発 明 者 藤本武彦

京都市東山区泉涌寺五葉の辻町7
の8

同 岸 斐

京都市東山区山科御阪牛尾町1の
1

同 谷村泰宏

京都府乙訓郡向日町寺戸大牧14

⑮ 出 願 人 三洋化成工業株式会社

京都市東山区一橋野本町11の1

⑯ 代 理 人 弁理士 藤原光彦

⑰ 特許請求の範囲

1 炭素数1~24であつてヒドロキシル基また
はカルボキシル基1個を含む有機化合物にステレ
ンオキサイドを付加重合させ、さらに該有機化合
物1モルに対し1~4.5モルの割合で低級アルキ
レンオキサイドを付加重合させることを特徴とす
る新しい界面活性剤の製造方法。

⑱ 発明の詳細な説明

本発明は炭素数1~24であつてヒドロキシル
基またはカルボキシル基1個を含む有機化合物に
ステレンオキサイドを付加した親油基成分に親水
基として1~4.5モルの低級アルキレンオキサイ
ドを付加することからなる新しい界面活性剤の製
造方法に関するものである。

界面活性剤の性質は親油基と親水基の種類およ
び分子量によつて影響される。特に界面活性剤を
乳化剤に应用する場合、親油基の種類が適してい
ないと親水基をいろいろ変えても、その界面活性
剤は充分な効果を発揮することができない。

2

一般に親油基に芳香族を有する非イオン界面活
性剤は、農薬用、石油樹脂用などの乳化剤の構成
成分として有用であり、広く応用されている。従
来、広く応用されている親油基成分としては特許
5 公報昭81-7549、昭85-9950、昭
37-7500、昭88-6799、昭40-
58524、昭41-920、昭41-07828、
昭41-13877、昭42-10960、昭
44-16920、昭45-18878などにみ
10 られるように、アルキルフエノール類、フェニル
フエノール類、シクロヘキシルフエノール類、ベン
ジルフエノール類、ステレン化フェノール(ま
たはステレン化フェニルフエノール)類、および
これらのホルマリン縮合物、フタル酸エステル類
15 などを上げることができる。

しかし上記の親油基成分からなる非イオン界面
活性剤は充分な乳化性を発揮しない場合が多く、
また充分な乳化性を発揮させるようにするには親
油基成分の製造工程が複雑になるなどの欠陥があ
る。

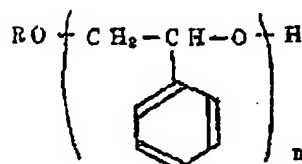
本発明の方法によつて得られるオキシフエニル
エチレン基(ステレンオキサイドの開環した基)
を親油基の一部に導入した新しい非イオン界面活
性剤は、親油基に任意にステレンオキサイドを導
25 入し所望の分子量にすることができるため各種の
被乳化物質に対しすぐれた乳化、分散性を発揮す
ることができる。本発明は、炭素数1~24であ
つてヒドロキシル基またはカルボキシル基1個を
含む有機化合物に、ステレンオキサイドを付加重
30 合させ、さらに該有機化合物1モルに対して1~
4.5モルの割合で低級アルキレンオキサイドを付
加重合させることを特徴とする界面活性剤の製法
であり、生成物はオキシフエニルエチレン基を含
むポリオキシアルキレングリコール、エーテルあ
るいはエステルからなる。

本発明の方法は次の2段階から成つている。

第1段階において、炭素数1~24であつてと

3

ドロキシル基またはカルボキシル基1個を含む有機化合物にスチレンオキシドを付加重合させる。このようにして得られる化合物は、一般式では次式〔I〕のごとく考えることができる。



…〔I〕

(ただし式中Rは炭素数1~24であつてヒドロキシル基またはカルボキシル基1個を含む有機化合物の残基、nは1以上)

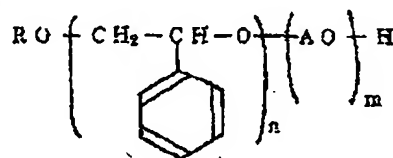
なお、一般式では式〔I〕以外にも幾つか考えられるが、一般式〔I〕で代表される。Rで示される残基を提供する炭素数1~24であつてヒドロキシル基またはカルボキシル基1個を含む有機化合物としては、一般にメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、アミルアルコール、オクタノール、ウラリルアルコール、ドデシルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の天然アルコール類または合成アルコール類；フェノール、ブチルフェノール、ヘキシルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、デシルフェノール等のフェノール類；ジブチルフェノール、ジアミルフェノール、ジオクチルフェノール等のジアルキルフェノール類；オリーブフェニルフェノール、パラフェニルフェノール等のフェニルフェノール類；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リシノレイン酸等のモノカルボン酸類等を用いることができる。

上記した活性水素を含む化合物とスチレンオキシドとの付加反応は通常苛性カリ、苛性ソーダ等のアルカリ触媒を用い、温度100~200℃、常圧ないし加圧下(好ましくは加圧下)で行なうことができる。アルカリ触媒以外にパラトルエンスルホン酸、活性白土等の酸性触媒を用いても合成することができる。スチレンオキシドの付加モル数nは1以上であるが界面活性から考え1~4モルが好ましい。

つづいて第2段階においては、第1段階におい

4

て得られた生成物に低級アルキレンオキシドを付加重合させ本発明における最終生成物を得る。一般式では次式〔II〕のごとく考えることができる。



……〔II〕

(ただしRおよびnは上記の定義と同じ、Aは炭素数2~4のアルキレン基、mは任意の整数)

オキシアルキレン基の導入はアルキレンオキシドの単独または2種以上の付加好ましくはエチレンオキシド単独付加またはエチレンオキシドとプロピレンオキシドおよび/またはブチレンオキシドをランダムもしくはブロック状に付加させることによつて行なわれる。

アルキレンオキシドの付加モル数は親油基の種類(原料物質の種類およびスチレンオキシドの付加モル数)や生成物の用途によつて異なるが、好ましくは8~45モルである。アルキレンオキシドを2種以上用いる場合充分な親水性を得るためにはそのうち少なくとも80重量%はエチレンオキシドであることが好ましい。

アルキレンオキシドの付加は従来から知られている方法によつて行なうことができ、たとえばスチレンオキシド付加のところで述べたと同様の条件で反応を行なうことができる。

本発明の方法によつて得られる化合物は淡黄色液状ないし淡黄固状であり、水には一般に透明に溶解するかあるいは分散する。また有機溶剤、特に芳香族系溶剤、塩化溶剤、アルコール系溶剤に一般によく溶解する。

赤外線吸収スペクトルでは1850 cm^{-1} (ポリオキシエチレンまたはポリオキシブチレンの第2級炭素)、1880 cm^{-1} (ポリオキシプロピレンの第8級炭素)、1050~1150 cm^{-1} (エーテル結合)、1500および1600 cm^{-1} (ポリオキシフェニルエチレンのフェニル基およびその他のフェニル基)、720 cm^{-1} および770 cm^{-1} (ポリオキシフェニルエチレンのフェニル基その他のベンゼン核のモノ置換体)、1710~1750 cm^{-1} (エステルのカルボキ

5

シル基)などに特性吸収が現れる。

本発明の方法によると前記したようにステレンオキサイドの量を減えることによつて親油基の分子量を調節し所望の親油基にすることができるため、種々の性質の界面活性剤を得ることができる。5
本発明の生成物はたとえばドデシルベンゼンスルホン酸塩のようなアニオン界面活性剤と併用することにより、各種の枝乳化、分散物質に対しすぐれた乳化分散性を示す。特に農薬用乳化分散剤および石油燃料用乳化剤などとして有用である。 10

次に実施例をもつて詳述する。

実施例 1

ポリオキシエチレン(13モル)ポリオキシフエニルエチレン(8モル)付加メタノールの製造方法

(1) ポリオキシフエニルエチレン(8モル)付加メタノールの製造

原料 :

メタノール 32g(1モル)
ステレンオキサイド 360g(8モル) 20
苛性カリ 1.2g

操作 :

オートクレーブ中にメタノールと苛性カリを入れ、オートクレーブ内の空気を窒素で置換したのち、攪拌下、温度100~160℃、ゲージ圧4Kg/cm²以下でステレンオキサイドを少しずつ投入し反応させる。投入終了後、ゲージ圧0Kg/cm²になるまで攪拌を継続する。その後未反応のステレンオキサイドを減圧下で除去する。 25

(2) ポリオキシエチレン(13モル)ポリオキシフエニルエチレン(8モル)付加メタノールの製造

原料 :

ポリオキシフエニルエチレン(8モル)付加35
メタノール 296g(0.5モル)
エチレンオキサイド 286g(6.5モル)
苛性カリ 1.2g

操作 :

オートクレーブ中にポリオキシフエニルエチレン(8モル)付加メタノールおよび苛性カリを入れる。オートクレーブ内の空気を完全に窒素ガスに置換する。温度100~180℃、ゲージ圧0~8Kg/cm²の条件下でエチレンオキ 40

6

サイドを投入し付加重合させる。その後触媒の苛性カリを酸で中和し目的の生成物を得る。

実施例 2

ポリオキシエチレン(14モル)ポリオキシフエニルエチレン(2モル)付加ラウリルアルコールの製造方法

(1) ポリオキシフエニルエチレン(2モル)付加ラウリルアルコールの製造

原料 :

ラウリルアルコール 186g(1モル)
ステレンオキサイド 240g(2モル)
苛性カリ 1.3g

操作 :

実施例1と同様の操作で反応させる。

(2) ポリオキシエチレン(14モル)ポリオキシフエニルエチレン(2モル)付加ラウリルアルコールの製造

原料 :

ポリオキシフエニルエチレン(2モル)付加
ラウリルアルコール 218g(0.5モル)
エチレンオキサイド 308g(7.0モル)
苛性カリ 1.0g

操作 :

実施例1と同様の操作で反応させて目的の生成物を得る。

実施例 3

ポリオキシエチレン(14モル)ポリオキシプロピレン(5モル)ポリオキシフエニルエチレン(2モル)付加ラウリルアルコールの製造方法

原料 :

ポリオキシフエニルエチレン(2モル)付加
ラウリルアルコール 218g(0.5モル)
プロピレンオキサイド 290g(2.5モル)
エチレンオキサイド 308g(7.0モル)
ナトリウムメチラート 3.2g

操作 :

オートクレーブ中に実施例2の第1段階で製造したポリオキシフエニルエチレン(2モル)付加ラウリルアルコールおよびナトリウムメチラートを入れる。オートクレーブ中の空気を窒素ガスに置換する。温度110~160℃、ゲージ圧0~8Kg/cm²の条件下でプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドの順序で順次投入し付加重合させる。その後触媒のナトリウム 45

メチラートを酸で中和し目的の生成物を得る。

実施例 4

ポリオキシエチレン(85モル)フェニルエチレン付加ノニルフエノールの製造方法

(1) フェニルエチレン付加ノニルフエノールの製造

原料 :

ノニルフエノール 220g (1モル)

エチレンオキサイド 120g (1モル)

苛性カリ 9.7g

操作 :

実施例1と同様の操作で反応させる。

(2) ポリオキシエチレン(35モル)フェニルエチレン付加ノニルフエノールの製造

原料 :

フェニルエチレン付加ノニルフエノール

170g (0.5モル)

エチレンオキサイド 770g (17.5モル)

苛性カリ 8.8g

操作 :

実施例1と同様の操作で反応させ、目的の生成物を得る。

実施例 5

ポリオキシエチレン(17モル)ポリオキシプロピレン(5モル)フェニルエチレン付加ノニルフエノールの製造方法

原料 :

フェニルエチレン付加ノニルフエノール

170g (0.5モル)

プロピレンオキサイド 145g (2.5モル)

エチレンオキサイド 874g (8.5モル)

苛性カリ 2.1g

操作 :

実施例3と同様の操作で反応し目的の生成物を得る。

実施例 6

ポリオキシエチレン(15モル)ポリオキシフェニルエチレン(4モル)付加オルソフェニルエノールの製造方法

(1) ポリフェニルエチレン(4モル)付加オルソフェニルエノールの製造

原料 :

オルソフェニルエノール

170g (1モル)

ステレンオキサイド 480g (4モル)

パラトルエンスルホン酸 1.8g

操作 :

実施例1と同様の操作で反応させる。

(2) ポリオキシエチレン(15モル)ポリオキシフェニルエチレン(4モル)付加オルソフェニルエノール

原料 :

ポリオキシフェニルエチレン(4モル)付加

オルソフェニル 825g (0.5モル)

エチレンオキサイド 880g (7.5モル)

苛性カリ 1.8g

操作 :

実施例1と同様の操作で反応させ目的の生成物を得る。

実施例 7

ポリオキシエチレン(25モル)ポリオキシブチレン(4モル)ポリオキシフェニルエチレン(6モル)付加フェノールの製造方法

(1) ポリオキシフェニルエチレン(6モル)付加フェノール

原料 :

フェノール 94g (1モル)

ステレンオキサイド 720g (6モル)

苛性カリ 2.5g

操作 :

実施例1と同様の操作で反応させる。

(2) ポリオキシエチレン(25モル)ポリオキシブチレン(4モル)ポリオキシフェニルエチレン(6モル)付加フェノール

原料 :

ポリオキシフェニルエチレン(6モル)付加

フェノール 407g (0.5モル)

1,2-ブチレンオキサイド

144g (2モル)

エチレンオキサイド 550g (12.5モル)

苛性カリ 3.8g

操作 :

実施例8と同様の操作で目的の生成物を得る。

実施例 8

ポリオキシエチレン(18モル)ポリオキシフェニルエチレン(8モル)付加ラウリン酸の製造方法

(1) ポリオキシフェニルエチレン(8モル)付加

ラウリン酸

原 料 :

ラウリン酸 200 g (1 モル)

メチレンオキサイド 360 g (9 モル)

苛性カリ 1.1 g

操 作 :

実施例1と同様の操作で反応させる。

- (2) ポリオキシエチレン (18 モル) ポリオキシ
フエニルエチレン (3 モル) 付加ラウリン酸

原 料 :

ポリオキシフエニルエチレン (3 モル) 付加

ラウリン酸 280 g (0.5 モル)

エチレンオキサイド 396 g (9 モル)

苛性カリ 1.4 g

操 作 :

☆ 実施例1と同様の操作で目的の生成物を得る。

実施例 9

ポリオキシエチレン (21 モル) ポリオキシブ

ロピレン (10 モル) ポリオキシフエニルエチレ

ン (3 モル) 付加ラウリン酸の製造方法

原 料 :

ポリオキシフエニルエチレン (3 モル) 付加

ラウリン酸 280 g (0.5 モル)

プロピレンオキサイド 290 g (5 モル)

エチレンオキサイド 462 g (10.5 モル)

苛性カリ 2.2 g

操 作 :

実施例3と同様の操作で目的の生成物を得る。

上記の実施例1~9で製造された化合物の性質

☆15を第1表に示す。

第 1 表

生成物の諸性質

実施例 系	外 観	融 点 (℃)	OH-V	濃 度 (%)	表 面 張 力 (dynes/cm)	浸透力 (秒)
1	淡黄色液状	81	62	0.10 0.01	42 45	15.2 —
2	淡黄色液状	75	57	0.10 0.01	36 38	8.4 —
3	淡黄色液状	52	46	0.10 0.01	39 40	4.1 —
4	淡黄色固体	100<	35	0.10 0.01	42 43	5.7 —
5	淡黄色ペースト状	73	41	0.10 0.01	39 42	2.3 —
6	淡黄色固体	92	45	0.10 0.01	41 43	3.2 —
7	淡黄色固体	85	30	0.10 0.01	42 43	10.6 —
8	淡黄色ペースト状	100<	45	0.10 0.01	37 40	3.1 —
9	淡黄色ペースト状	—	33	0.10 0.01	41 42	5.8 —

(注) 測定方法

融点: 2%水溶液の融点、OH-V: 縮水酢酸-ビリジン法、表面張力: デイスイ表面張力計

11

12

使用、水温20℃、浸透力：キヤンバス自然沈降法（試験布キヤンバスは編6号、1.5cm×1.5cm）

実施例で記載した本発明によつて製造された化合物の具体的な応用例（農薬または石油樹脂に應用）を以下に示す。

乳化剤配合例

乳化剤1	実施例2の化合物	62%
	界面活性剤A	88%
乳化剤2	実施例6の化合物	60%
	界面活性剤A	40%
乳化剤3	実施例6の化合物	36%
	界面活性剤B	21%
	界面活性剤A	43%
乳化剤4	実施例4の化合物	15%
	実施例8の化合物	40%
	界面活性剤A	45%
乳化剤5	実施例7の化合物	16%
	実施例9の化合物	42%
	界面活性剤A	42%
乳化剤6	実施例1の化合物	45%
	界面活性剤B	24%
	界面活性剤A	31%
乳化剤7	実施例9の化合物	37%
	界面活性剤C	20%
	界面活性剤A	43%

（注） 界面活性剤A、BおよびCはそれぞれ25
デシルベンゼンスルホン酸カルシウム、ポ
リオキシエチレン（30モル）付加ソルビ
タンモノオレエートおよびポリオキシエチ
レン（30モル）付加ヒマシ油を示す。

農薬製剤配合例

例 1	マラソン	50%
	キシレン	40%
	乳化剤1	10%
例 2	スミチオン	50%
	キシレン	40%
	乳化剤1	10%
例 3	ダイアジノン	50%
	キシレン	40%
	乳化剤2	10%
例 4	マラソン	90%

例 5	乳化剤8	10%
	リンデン	10%
	キシレン	87%
例 6	乳化剤4	3%
	EPN	50%
	キシレン	45%
	乳化剤5	5%

上記いずれの農薬製剤例も良好な乳化性を示す。

比較例1	マラソン	50%
	キシレン	30%
	市販乳化剤	20%
比較例2	スミチオン	50%
	キシレン	35%
	市販乳化剤	15%

市販乳化剤を用いた場合は乳化剤を15～20%使用しないと良好な乳化性を示さない。

石油樹脂乳化剤

処 方	石油樹脂	45%
	乳化剤	7%
	水	48%

乳化剤として「乳化剤7」または「乳化剤6」を用いた場合はいずれも良好な乳化物を得る。乳化剤としてポリオキシエチレン（9モル）付加ノニルフェノール90%とポリオキシエチレン（4モル）付加ラウリルアマイド10%とからなる公知の乳化剤を用いた場合は粒子が粗く実用に供し得ない。

以上のように、本発明によつて得られる化合物は、トデシルベンゼンスルホン酸塩と併用することにより、すぐれた乳化・分散性を発揮する。特に農薬噴霧エマルジョンを調製する時の乳化剤、または石油樹脂の乳化剤として有用である。本発明の化合物からなる乳化剤は市販乳化剤に比べ少ない使用量ですぐれた分散性を示し、その優秀性が立証される。

引用文献

特 公 昭38-5670

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.